

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

平1-142002

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月2日

B 22 F 1/00

T-7511-4K

C 22 C 38/00

3 0 1

U-7511-4K

3 0 2

Z-6813-4K

Z-6813-4K

38/12

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 粉末冶金用合金鋼粉

⑪ 特 願 昭62-299486

⑫ 出 願 昭62(1987)11月27日

⑬ 発 明 者 太 田 純 一 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑭ 発 明 者 小 倉 邦 明 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑮ 発 明 者 高 城 重 彰 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑯ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑰ 代 理 人 弁理士 松下 義勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

粉末冶金用合金鋼粉

2. 特許請求の範囲

重量%でMo: 1.5~20%、W: 3.0~20%のうちいずれか1種以上を含み、かつ、

$$1.5 < Mo + W < 20\%$$

であり、残部がFeおよび不可避的不純物とからなる合金組成を有し、更に、粉末の粒径が250μm以下で、10~44μmの粒子を15%以上、100~250μmの粒子を5~20%含有することを特徴とする粉末冶金用合金鋼粉。

3. 発明の詳細な説明

<発明の目的>

産業上の利用分野

本発明は粉末冶金用合金鋼粉に係り、詳しくは、特に高強度焼結材料用合金鋼粉に係る。

従来の技術

近年、粉末冶金法による焼結部品の製造は著しい伸びを示し、焼結部品の適用範囲が広がり

つつある。しかし、焼結合金には気孔が存在し、この気孔が機械的諸性質に悪影響を及ぼす欠点があった。このため、焼結合金の焼結密度はできるだけ高いことが必要で、鉄系焼結材料では7.6g/cm³(密度比96%)程度以上が望まれている。

一方、強度レベルを向上させるために合金元素を添加し、固溶強化による特性改善も行なわれている。合金元素の添加方法としては予め、溶融時に添加する予合金法が最も均質な固溶状態を作ることができ、良好な特性が得られるが、反面、合金元素の固溶強化によって圧縮性の低下を招くことになる。

そこで、圧縮性改良の試みとして、例えば、特公昭45-9649号公報に開示されているように、内部の純鉄粉の圧縮性を保ちつつ鉄粉表面だけに合金成分を拡散付着させる方法が示されている。しかし、鉄粉表面に拡散付着した合金元素を基体鉄中に十分固溶させ、均質な合金を得るためには、高温焼結や長時間焼結を行なう必要があり、製造プロセスに大きな制約を受けると

いう難点がある。

また、高密度化の手段としては、熱間静水圧法(以下、HIP法という。)が提案されているが、この方法では粉末の成形体や焼結体等の多孔質体に等方的に静水圧を加えるために、成形体や多孔質体の表面を緻密質な材料で被覆する必要がある。このため、特開昭56-090901号公報に開示されたように目的形状をした耐熱容器中に粉末を充填したり、粉末成形体をガラス質で覆った後、この成形体をHIP加圧し、緻密質体を得ている。しかし、これらの方法では粉末充填や表面被覆に容器や被覆材を用いるために、加圧処理前で装入や封入する工程と加圧処理後、除去する工程を要し、製造工程が複雑になるばかりでなく、経済上の問題点も抱えていた。

そこで、前述のような表面被覆を必要としないHIP法として、米国特許第4591482号(1986年5月27日)に開示される方法がある。これによると微粒の金属粉を用いた圧粉体を焼結後、HIP加圧するものであるが、表面被覆を行わない

(3)

であり、残部がFeおよび不可避的不純物とからなる合金組成を有し、更に、粉末の粒径が $250\mu\text{m}$ 以下で、 $10\sim 44\mu\text{m}$ の粒子を15%以上、 $100\sim 250\mu\text{m}$ の粒子を5~20%含有することを特徴とする。

すなわち、本発明はMo-W-Fe系の予合金粉を使用し、HIP法により高密度焼結体を得る原料粉に関するもので、特に、HIP処理下で生ずる高密度化につき、予合金特有の高硬度粉を高密度とする手段として、焼結体の空孔に対する閉空孔の割合を90%以上とするため、拡散の早い α 相形成元素(フェライトフォーマー)を使用しかつ成分の範囲、粒度構成を定めた点にある。本発明で使用する粉は低~高合金に属するもので、普通これは溶融後に衝撃粉碎して粉末する方法が採用されており、本発明もこのような粉を対象とする。この場合、製造過程から明らかのように、粉自体の中には気孔はほとんどないので、本発明の気孔の問題は主に焼結体全体の中で粉末同士が合体して生ずる気孔が問題と

(5)

ため、焼結体の気孔を閉塞化する必要がある。このため、HIP加圧時に過度的に高い温度を加え、表面に被覆膜を形成する必要がある、製造条件の厳密な管理やコントロールを行なうという製造上の難点がある。また、使える粉末が325メッシュ以下で好ましくは10ミクロン以下で要求されたり、組成も限定され汎用性に乏しいという欠点を有していた。

発明が解決しようとする問題点

本発明はこれらの問題点の解決を目的とし、具体的には、微粉末を原料粉とすることなく、また、粉末成形体の表面を被覆することなく高密度の焼結体の製造を可能とする粉末冶金用合金細粉を提供することを目的とする。

<発明の構成>

問題点を解決するための

手段ならびにその作用

本発明は、重量%でMo:1.5~20%、W:3.0~20%のうちいずれか1種以上を含み、かつ、

$$1.5 < \text{Mo} + \text{W} < 20\%$$

(4)

なる。

そこで、本発明者等は種々の検討を重ねた結果、予合金細粉の粒度と鉄粉へのMoおよびWの添加量を組合わせて最適な条件を見出し、本発明を完成するに至った。

以下、本発明について説明する。

まず、合金元素としてMoおよびWを選択した理由を示す。FeはFe単味で $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点を有し、通常の焼結温度である $1000\sim 1350^\circ\text{C}$ では γ 相である。ところが、 γ 相のFeの自己拡散速度は α 相の拡散速度に比較してかなり遅いため、焼結に長時間を必要とする。そのため、密度上昇が鈍く、気孔の閉塞化が進行しないことになる。そこで、合金元素を添加することによって、Feの変態を押さえ、 α 相単相とすることが必要である。

すなわち、鉄中に固溶し、 α 相を形成する元素には、Mo、Al、Cr、Si、P、Sn、Ti、V、W、Zrなどがあるが、これらの元素のうち、酸素との親和力が比較的強く、安価な水アトマイズ法

(6)

で製造した場合も、その水アトマイズ時における酸化がガス還元等によって容易に還元することができ、かつ、鉄中の固溶した時に鋼粉の焼入性を高め、また、焼入材の焼戻し抵抗を高めることからMoとWを選択した。

次に、合金元素の添加方法として予合金法を選択した理由を説明する。

添加方法には純鉄粉に添加元素粉末を混合して調整する、所謂混粉法や純鉄粉の表面に拡散付着させる部分拡散法がある。しかし、いずれも合金元素が通常の焼結によって鉄基地中に拡散し、完全に均質な合金化の状態は得られない。さらに、このことが合金元素の不均一性による熱処理材の寸法変化や組織の不安定を招くことになる。

これらの粉末と比較して溶鋼の段階で添加元素を合金化した合金鋼粉を使った場合、熱処理歪が減少して、合金元素の均質な焼結体組織が得られるという利点があるため、本発明では予合金法を採用した。

(7)

成するためには有効となる。すなわち、粉末成形体を容器に封入しなくても、また、表面を耐火材料で覆わなくとも、加圧焼結を行なうことによって気孔を消滅させることが可能となるのである。

一方、Moが20%を超える場合は合金成分による鋼粉の固溶硬化のために圧粉密度が低下し、焼結体は高密度にならないため、90%以上の閉気孔率が得られなかった。続いて、加圧処理を行ない焼結密度を測定すると90%以上の閉気孔率を有する焼結体では焼結体に残留する気孔の90%以上が除去され、99%以上の高密度焼結体を得られた。以上の理由からMoの合金量を1.5~20%とした。

次に、W量を3.0~20%とした理由を示す。

WはMoと同様にフェライトフォーマーであるが、3.0%以下では焼結時にα相の形成が困難となり、20%以上では予合金鋼粉が硬化しすぎるために、圧縮性を阻害し、圧粉密度の低下が著しく、焼結によっても高密度、すなわち、気

(9)

次に、Mo量を1.5~20重量%(以下、単に%で示す。)とした理由を示す。

Moは前述のようにα相を出現させて焼結を促進し、気孔の閉塞化を進めるために添加するが、1.5%未満では予合金鋼粉で焼結時にα相単一相を形成し難く、他方20%を超えるとFe中に過剰にMoが固溶するために、固溶硬化の程度が非常に大きくなり、圧粉密度の低下が著しく、焼結によっても密度上昇が得られない。これらのことは次の実験によって確かめられた。

すなわち、水アトマイズ法によってMoを鉄粉に均質に固溶させ、Moを1.0~25.0%含有する予合金粉末を作製して成形、焼結後、水銀ボロシメーターを用いて閉気孔率を求めた。その結果、Moが1.5%未満ではα相単相にならず、90%以上の閉気孔率が得られなかった。閉気孔率とは焼結体に存在する気孔のうち、外部と通じない気孔の体積分率を表したもので、閉気孔の割合が増すほど、加圧ガス雰囲気下で焼結すると、気孔の除去される体積が増し、高密度を達

(8)

孔の閉塞化が進まない。これらのことはMoの場合と同様にして確認した。

また、MoおよびWを同時に含むことも可能であるが、その場合、MoおよびWの合計量が1.5%未満ではα相の形成が阻まれ、少なくとも1.5%以上必要であり、また、MoとWの合計量を20%以内に制限した場合には鉄中に合金元素が固溶して圧縮性を劣化する程度を最小限に抑えることができるので、Mo+Wは1.5~20%の範囲とした。

また、製品の粒度構成として、10~44μmの粒子を15%以上、100~250μmの粒子を5~20%含むこととしたのは次の理由による。

すなわち、予合金鋼粉は合金元素の固溶硬化によって圧縮性が阻害されているが、177~250μmの比較的粗粒を5~20%含むことによって、圧粉密度を向上させることが可能となり、一方、焼結時に緻密化を促進させ、閉気孔を容易に形成させるためには10~44μmの微粒を15%以上含むことが必要である。これらのことは以下の

(10)

実験によって確認された。

すなわち、水アトマイズ法によって作製した Mo: 1.5~20%、W: 0.7~10% 含有した予合金銅粉を還元、焼鈍後、解砕し、粒度調節を行ない、100~250 μ m の粗粒粉を 0~25%、10~44 μ m の微粉を 18% 含む銅粉を用いて、成形、焼結後閉気孔率を求めた。その結果、100~250 μ m の粗粒粉が 5% 未満の場合、通常、知られるように予合金銅粉は圧縮性が劣るという結果であったが、粗粒を 5~20% 含むように調節した銅粉では圧縮性が改善されて高圧粉密度が得られ、その後の焼結によって微粉を 18% 含む圧粉体では焼結性のよい微粒によって緻密化が進行し、気孔の閉塞化が進んだため、閉気孔率は 90% 以上となった。これを加圧焼結すると、99% 以上の高圧密度、焼結体を得られた。

一方、25% を越える粗粒を含んだ銅粉を用いた、焼結体中には粗大な気孔が残留し、微粒の焼結性が優れても閉気孔率は上昇せず、焼いて行なった加圧処理によっても気孔が除去されな

(11)

間脱ろうし、乾燥水素中で 1250℃ で 1 時間焼結した。その後、焼結体を HIP 装置に装入し、Ar ガス、100 気圧で 1300℃、1 時間の加圧焼結を行なった。焼結体の閉気孔体積を水銀ボロシメーターを用いて測定し、閉気孔体積分率を求めた。また、加圧処理後の焼結体密度をアルキメデス法によって求め、これらの結果を第 1 表に示す。

第 1 表

| | 組 成 | | | 閉気孔率 (%) | 加圧焼結後の密度比 (%) |
|-------|----------|------------------------|----------------------|----------|---------------|
| | Mo 量 (%) | 100~250 μ m 粒子 (%) | 10~44 μ m 粒子 (%) | | |
| 実施例 1 | 1.8 | 12 | 18 | 90 | 99.5 |
| " 2 | 5.0 | 12 | 18 | 91 | 99.6 |
| " 3 | 11.0 | 12 | 18 | 93 | 99.7 |
| " 4 | 18.0 | 12 | 18 | 93 | 99.7 |
| 比較例 1 | 1.0 | 12 | 18 | 28 | 94.8 |
| " 2 | 25.0 | 12 | 18 | 34 | 95.2 |

第 1 表から Mo の添加量によって閉気孔率が変

(13)

いため、99% 以上の高圧密度が得られなかった。

また、全体としての粒度は 250 μ m 以下とする必要がある。これを越えると焼結密度が低下すると共に、焼結後の表面粗度が增加する。このため、製品の粒度構成として 100~250 μ m の粒子を 5~20%、10~44 μ m の粒子を 15% 以上の範囲とした。

実施例

以下、実施例によって具体的に説明する。

(実施例 1~4)

水アトマイズ法によって、Mo の含有量が 1.8、5.0、11.0、18.0% の実施例 1~4 および 1.0、25.0% の比較例 1 および 2 の予合金銅粉を作製した後、H₂ 雰囲気中で 1000℃ × 25 分還元し解砕した後、800℃ × 20 分、H₂ 雰囲気中で焼鈍処理を行ない、解砕時に粒度を調節して 100~250 μ m の粒子を 12%、10~44 μ m の粒子を 18% 含む粉末を作製した。これにステアリン酸硬脂酸を 1% 添加混合し、7ton/cm² の圧力で直径 11.3mm、高さ 11.3mm の圧粉体を成形後、これを 600℃ で 1 時

(12)

化し、 α 相量は Mo 量に強く依存していることがわかる。すなわち、実施例 1~4 は α 相の出現によって緻密化が容易に促進され、気孔の閉塞化が進み、閉気孔率が極めて高い、90% 以上を達成した。

その結果、閉気孔は加圧処理によってほぼ完全に消滅し、加圧焼結後の密度は 99% 以上となり、良好な緻密質体を得られた。これに反して比較例 1 は Mo 量が少ないので α 相の出現が不十分となり、焼結が十分進まず、閉気孔率が 28% と低いために加圧焼結後の密度が上昇しなかった。

また、比較例 2 は Mo 量が極めて多く、固溶硬化性が高く銅粉の圧縮性が悪化し、圧粉密度が低いものであった。すなわち、気孔体積が大きく焼結後でも気孔の残留が目立った。そのため、加圧後の焼結体は低密度となったと考えられる。

(実施例 5~7)

水アトマイズ法によって Mo 含有量が 5% の予合金銅粉を作製後、実施例 1 と同様な還元処理

(14)

を施し、解砕時に100~250 μ mの粗粒を0~25%、10~44 μ mの微粒を10~70%含む粉末を作製した。実施例1~4と同様な方法で成形、焼結し、加圧処理を施した。焼結体の閉気孔率と加圧処理後の密度を測定した結果を第2表に示す。

第 2 表

| | 組 成 | | | 閉気 孔率 (%) | 加圧焼結後 の密度比 (%) |
|-------|------------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| | Mo量 (%) | 100~250 μ m 粒子(%) | 10~44 μ m 粒子(%) | | |
| 実施例 5 | 5.0 | 5 | 18 | 90 | 99.6 |
| " 6 | 5.0 | 12 | 18 | 91 | 99.6 |
| " 7 | 5.0 | 12 | 70 | 91 | 99.5 |
| 比較例 3 | 5.0 | 0 | 18 | 41 | 95.0 |
| " 4 | 5.0 | 12 | 10 | 45 | 95.1 |
| " 5 | 5.0 | 25 | 25 | 45 | 95.9 |

第2表から実施例5~7は100~250 μ mの粗粒を5~20%、10~44 μ mを18~70%含むことによって、圧縮性の劣化を防ぎかつ焼結性を良好に保

(15)

較例6および7の予合金銅粉を作製した後、H₂雰囲気中で1000℃×30分還元し解砕した後、800℃×20分、H₂雰囲気中で焼鈍処理を施した。解砕時に粒度を調節することによって177~250 μ mの粗粒を12%、10~44 μ mの微粒を18%含む粉末を作製した。

実施例1~4と同様な方法で成形焼結後、焼結体の閉気孔率を求めた。続いて加圧処理を行ない、加圧焼結体の密度を求めた結果を第3表に示す。

第 3 表

| | 組 成 | | | 閉気 孔率 (%) | 加圧焼結後 の密度比 (%) |
|-------|-----------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| | W量 (%) | 100~250 μ m 粒子(%) | 10~44 μ m 粒子(%) | | |
| 実施例 8 | 3.5 | 12 | 18 | 94 | 99.5 |
| " 9 | 10.0 | 12 | 18 | 95 | 99.6 |
| " 10 | 18.0 | 12 | 18 | 95 | 99.8 |
| 比較例 6 | 1.0 | 12 | 18 | 42 | 95.5 |
| " 7 | 25.0 | 12 | 18 | 44 | 95.8 |

(17)

つことが可能となり、従って、閉気孔率90%以上の極めて高い値を得、その後の加圧焼結では、閉気孔がつぶされ99%以上の高密度が得られた。

比較例3は100~250 μ mの粗粒粉が全く無いので、圧粉密度が低下し、焼結後も密度の上昇がみられなかった。そのため、気孔は外部と通じており、閉気孔率が50%以下で加圧処理を施しても99%以上の高密度は得られなかった。

また、比較例4は粗粒が12%含まれているが、10~44 μ mの微粒が15%未満であるため、焼結密度の増加が得られず、十分な閉気孔率にならなかった。

比較例5は100~250 μ mの粗粒粉が25%と過剰にあるため、成形時に形成される粗大な気孔が焼結によっても収縮せずに残る。従って、閉気孔率が50%以下で加圧処理に有効な閉気孔率は得られなかった。

(実施例8~10)

水アトマイズ法によってWの含有量が3.5、10.0、18.0%の実施例7~9、1.0、25.0%の比

(16)

第3表からわかるように、実施例8~10は α 相を出現させるW量、すなわち、3.5、10.0、18.0%のW添加は気孔の閉塞化に極めて有効である。その結果、加圧処理によって気孔が消滅し、99.5%以上の高密度が得られた。

比較例6はW量が少なく α 相量が少なかったため、緻密化が進まず、気孔の42%が閉塞化しに過ぎなかった。従って、加圧処理を施しても95%の密度で焼結体には残留気孔がみられた。

比較例7はW量が25%と多く、Fe-W化合物を形成し易くなり、焼結の促進が妨げられたことによって気孔が閉塞化しなかった。従って、加圧処理を施しても95.8%の密度で、緻密な焼結体は得られなかった。

(実施例11、12)

実施例9で用いたW含有量が10%の予合金銅粉を仕上げ解砕の時点で粒度を100~250 μ mの粗粒を0~25%、10~44 μ mの微粒を18%含むように調節した粉末を作製した。

実施例1~4と同様な方法で成形、焼結し、加

(18)

圧処理を施した焼結体の閉気孔率と加圧処理後の密度を測定した結果を第4表に示す。

第4表

| | 組 成 | | | 閉気 孔率 (%) | 加圧焼結後 の密度比 (%) |
|-------|------------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| | W 量 (%) | 100~250 μ m 粒子(%) | 10~44 μ m 粒子(%) | | |
| 実施例11 | 10.0 | 5 | 18 | 95 | 99.8 |
| " 12 | 10.0 | 12 | 18 | 95 | 99.8 |
| 比較例 8 | 10.0 | 0 | 18 | 46 | 96.2 |
| " 9 | 10.0 | 25 | 18 | 38 | 95.2 |

銅粉の粒度構成を5%、12%とした実施例11、12は閉気孔率95%以上の加圧焼結に有効な閉気孔率が達成された。しかし、比較例8は粗粒が全くないため、予合金銅粉では圧粉密度が上らず、その結果、気孔の閉塞化が46%と加圧焼結には極めて不利な焼結体となった。

比較例9は粗粒が25%と非常に多いため、成形時に粗粒間に存在した大きな空隙が焼結後で

(19)

第5表から明らかなように、実施例13は十分な α 相が形成され、微密化が進み、気孔の閉塞が容易に進んだ。その結果、気孔の90%が閉塞化し、加圧処理後99%以上の高焼結密度が得られた。

比較例10は合金添加量が少なかったため、 α 相の形成が不十分で焼結が進まず、閉気孔率が45%と低く、従って、加圧焼結体の密度も95%で気孔が残留した。

比較例11は合金添加量が多いため、銅粉の圧縮性が劣り、圧粉密度が低く、焼結後も密度上昇はみられなかった。その結果、閉気孔率43%でまだ外部と通じる開気孔が残留するため、加圧処理による気孔消滅の十分な効果が得られなかった。

上述のように、本発明銅粉を用いた焼結材は特に気孔の閉塞が容易に進み、加圧処理によって99%以上の高密度焼結体が製造可能である。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明は、重量%でMo:

(21)

も吸収しきれずに存在する。従って、閉気孔率は38%と低く、加圧焼結後の密度も上昇しないという結果になった。

(実施例13)

水アトマイズ法によってMoおよびWを第5表に示すような合金鋼になるように銅粉を作製し、実施例1~4と同様な条件で還元し、粒度調節した粉末を作製した。

これらの粉末を用いて実施例1~4と同様な方法で成形、焼結後、焼結体の閉気孔率を求めた。

次に、加圧処理を行ない、加圧焼結後の密度を測定し、これらの結果を第5表に示す。

第5表

| | 組 成 | | | | 閉気 孔率 (%) | 加圧焼結後 の密度比 (%) |
|-------|--------|-----|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| | 合金量(%) | | 100~250 μ m 粒子(%) | 10~44 μ m 粒子(%) | | |
| | Mo | W | | | | |
| 実施例13 | 3.3 | 6.0 | 12 | 18 | 90 | 99.6 |
| 比較例10 | 0.5 | 0.3 | 12 | 18 | 45 | 95.2 |
| ・ 11 | 22.7 | 1.5 | 12 | 18 | 43 | 94.0 |

(20)

1.5~20%、W:3.0~20%のうちいずれか1種以上を含み、かつ、

$$1.5 < Mo + W < 20\%$$

であり、残部がFeおよび不可避的不純物とからなる合金組成を有し、更に、粉末の粒径が250 μ m以下で、10~44 μ mの粒子を15%以上、100~250 μ mの粒子を5~20%含有することを特徴とし、本発明銅粉を用いると、微粉粉末に原料を限定したり、粉末成形体を容器に入れることなしに加圧焼結を行なうことで高密度焼結体を得ることが可能となり、焼結体の機械的性質の向上に寄与することができた。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人 弁理士 松下 義 勝
弁理士 副 島 文 雄

(22)